

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-320606

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

B29C 45/14

B29C 45/16

// B29K 59:00

B29K 67:00

(21)Application number : 10-128663

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 12.05.1998

(72)Inventor : TAKAYANAGI TOKUEI

(54) POLYACETAL COMPOSITE MOLDED PRODUCT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To readily obtain high interfacial bonding strength, good slidability, chemical resistance, fatigue resistance or the like by integrally molding a resin material mainly consisting of polyacetal resin and a resin material mainly consisting of polyalkylene terephthalate by a double molding or a two-color molding method.

SOLUTION: A molded product consisting of a polyacetal resin material A and a resin material B mainly consisting of a polyalkylene terephthalate are molded by a double molding or a two-color molding method. The acetal resin is, preferably, a type of copolymer, wherein the copolymer component is ethylene oxide, propylene oxide, 1,3-dioxolane or the like, and the comonomer unit weight is preferably 8 mol.% or less. The polyalkylene terephthalate resin material B is polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, or a copolymer mainly consisting thereof introduced with other comonomer unit of 40 mol.% or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-320606

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 2 9 C 45/14

B 2 9 C 45/14

45/16

45/16

// B 2 9 K 59:00

67:00

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-128663

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月12日

(71) 出願人

390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番13号

(72) 発明者

高柳 徳栄

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ

ックス株式会社内

(74) 代理人

弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール複合成形品及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂の表面加飾性を改善し、気密性及び密着性に優れた、自動車や電気・電子分野の各種機器部品に好適な複合成形品を提供する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂を主体とする樹脂材料(A) とポリアルキレンテレフタレートを主体とする樹脂材料(B) とを二重成形又は二色成形法により一体的に成形する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂を主体とする樹脂材料(A) とポリアルキレンテレフタレートを主体とする樹脂材料(B) とが二重成形又は二色成形法により一体的に成形されてなる複合成形品。

【請求項2】 樹脂材料(A) がオキシメチレンを主体とし、8モル%以下の他のコモノマーユニットを含有するポリアセタール樹脂からなる請求項1記載の複合成形品。

【請求項3】 樹脂材料(B) が、結晶性を有する樹脂からなる請求項1又は2記載の複合成形品。

【請求項4】 樹脂材料(B) が、ポリアルキレンテレフタレートを主体とし40モル%以下の他のコモノマーユニットを含有する共重合体からなる請求項1～3の何れか1項記載の複合成形品。

【請求項5】 樹脂材料(B) が、ポリブチレンテレフタレートを主体とし40モル%以下の他のコモノマーユニットを含有する共重合体からなる請求項1～3の何れか1項記載の複合成形品。

【請求項6】 樹脂材料(B) が、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる請求項1～4の何れか1項記載の複合成形品。

【請求項7】 樹脂材料(B) が、ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる請求項1～4の何れか1項記載の複合成形品。

【請求項8】 ポリアセタール樹脂を主体とする樹脂材料(A) からなる一次成形品に更にポリアルキレンテレフタレートを主体とする樹脂材料(B) を二次的に射出成形して両者を融着一体化することを特徴とする、複合成形品の製造方法。

【請求項9】 樹脂材料(A) の融点より 100℃以上高い温度で樹脂材料(B) を射出成形することを特徴とする請求項8記載の複合成形品の製造方法。

【請求項10】 二次樹脂材料の射出開始から充填完了までの時間が 1.0秒以内であることを特徴とする請求項9記載の複合成形品の製造方法。

【請求項11】 樹脂材料(A) がオキシメチレンを主体とし、8モル%以下の他のコモノマーユニットを含有するポリアセタール樹脂からなる請求項8～10の何れか1項記載の複合成形品の製造方法。

【請求項12】 樹脂材料(B) が、ポリブチレンテレフタレートを主体とし40モル%以下の他のコモノマーユニットを含有する共重合体からなる請求項8～11の何れか1項記載の複合成形品の製造方法。

【請求項13】 樹脂材料(B) が、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる請求項8～11の何れか1項記載の複合成形品の製造方法。

【請求項14】 請求項8～13の何れか1項記載の製造方法によって得られる複合成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐薬品性、摺動性及び印刷性、塗装性、耐候（光）性に優れた複合成形品及びその製造方法に関し、自動車や電気・電子分野の各種機器部品に好適な複合成形品を提供するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリアセタール樹脂はその機械的強度、耐薬品性、摺動性等に優れコストも比較的安いことから代表的なエンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品等の広汎な用途に使用されている。しかしながら近年、自動車、電気・電子部品には多種の特性が求められており、その特性付与手法の1つとして異質材料を組み合わせた複合成形部品が開発されている。一般に2種の材料を一体的に成形する方法としては、樹脂の一次側成形品上に異材質樹脂を二次成形してその界面を融着固定させる二重成形法により部分的に異なる特性を有する複合成形品を得ることが知られているが、高結晶性であるポリアセタール樹脂を一次側成形品として使用した複合成形品では一次側の樹脂と二次側の樹脂の界面の融着が不十分であり、外力によって剥離しやすく、使用上一体成形品としての機能を満足しないことが多い。両樹脂の界面の融着強度を補う目的で、一次側成形品にアンダーカットや貫通孔を設ける等メカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設けたり、一次成形品に接着剤を塗布する等の工夫が見られるが、形状が複雑化したり、工程が煩雑化して経済的にも不利であり、又、生産効率の面でも望ましくない。特にポリアセタール樹脂は高い結晶性を有するため、異材質材料間の接合において複合成形品をメカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設けずに、界面の融着強度だけで高い接合強度を得ることは至難であった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ポリアセタール樹脂を主体とする樹脂材料(A) の持つ良摺動性、耐薬品性、耐疲労性、ローコスト性を生かした複合成形品を経済的に効率よく得るべく鋭意検討した結果、二次成形材料としてポリアルキレンテレフタレートを主体とする樹脂材料(B) を使用すれば、特に一次成形品にアンダーカットや貫通孔を設ける等のメカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設けたり、一次成形品に接着剤を塗布する等の工程を必要とすることなく、接合部の融着強度の高い複合成形品が得られ、且つ樹脂材料(B) の持つ良外観性、二次加工性、難燃性、耐熱性を生かした複合成形品が得られることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、ポリアセタール樹脂を主体とする樹脂材料(A) とポリアルキレンテレフタレートを主体とする樹脂材料(B) とが二重成形又は二色成形法により一体的に成形されてなる複合成形品、及びその製造方法である。

【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明の複合成品品の構成材料及びその製造方法について詳しく説明する。本発明の複合成品品を多重成形法により製造するにあたり、一次成形品としてはポリアセタール樹脂材料(A)からなる成形品が用いられる。かかる一次成形品は、公知の成形手段で成形することにより得ることができる。アセタール樹脂としては、ホモポリマーもしくはコポリマーのどちらでも使用可能であるが、コポリマータイプの方が好適に用いられる。コポリマーの場合、そのコモノマー成分としてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソランなどがあり、コモノマーユニット量としては8モル%以下が好ましい。8モル%を超えると、アセタール樹脂としての特徴が薄れてしまい好ましくなくなる。また、アセタール樹脂にポリウレタンやアクリル系エラストマー等を配合したものも好ましく用いられる。

【0005】次に、本発明の複合成品品を得るため、上記一次成形品に対して二次的に射出成形される樹脂として、本発明においてはポリアルキレンテレフタレート系樹脂材料(B)を用いる。具体的にはテレフタル酸又はそのエステル形成誘導体とアルキレングリコール又はそのエステル形成誘導体を重縮合反応して得られるポリアルキレンテレフタレート及び/又はこれを主体とする共重合体であり、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、又はこれを主体とし、これに40モル%以下の他のコモノマーユニットを導入した共重合体が挙げられる。かかる共重合体を構成する第三成分(コモノマー)としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸の如き公知のジカルボン酸及びこれらのアルキル、アルコキシ又はハロゲン置換体等が挙げられる。また、これらのジカルボン酸化合物は、エステル形成可能な誘導体、例えばジメチルエステルの如き低級アルコールエステルの形で重縮合に使用しコモノマー成分として導入することも可能である。又、共重合体を構成するための第三成分として使用されるジヒドロキシ化合物の例を示せば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシフェニル、ナフタレンジオール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、シクロヘキサンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジエトキシ化ビスフェノールAの如き比較的低分子量のジヒドロキシ化合物、及びこれらのアルキル、アルコキシ又はハロゲン置換体等である。これらのコモノマー成分は2種以上混合して導入したものであってもよい。これらのコモノマー成分を導入するにあたっては、

生成するポリアルキレンテレフタレート系樹脂が本来のエンジニアリングプラスチックとしての特性を有し且つ気密性及び密着性に優れた特性を兼ね備える材料であるため、共重合成分の含有量は1~40モル%の範囲が好ましく、より好ましくは3~35モル%の範囲である。

【0006】本発明では、上記の如き化合物をモノマー及びコモノマー成分として、重縮合により生成するポリアルキレンテレフタレート系樹脂の何れも使用可能であり、これらを単独又は2種以上混合して本発明の樹脂材料(B)として使用することができる。本発明における一体成形品を構成するため、二次的に射出成形するポリアルキレンテレフタレート系樹脂材料(B)は、機械的、電氣的、化学的等の諸特性の面から結晶性であることが好ましい。また、より具体的には、ポリブチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレートを主体とし1~40モル%の他のコモノマーユニット、中でもイソフタル酸ユニットを含有する共重合体が特に好ましい。

【0007】更に本発明の成形品を構成する樹脂材料(B)には、目的とする性質を付与するため、補助的に少量の他の熱可塑性樹脂を配合してもよい。かかる補助的熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系重合体、ポリアミド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアリレート系重合体、主成分以外のポリエステル系重合体(例えば完全芳香族ポリエステル)、スチレン系重合体(例えばAS又はABS樹脂)、ポリフェニレンオキサイド系重合体、アクリレート系重合体、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンサルファイド系重合体、フッ素樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマー(例えばEPDM又はアイオノマー)、スチレン系熱可塑性エラストマー(例えばSBS又はSEBS)、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエーテル系熱可塑性エラストマー、或いはこれらの変性体などを挙げることができ、これらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することもできる。一方、樹脂材料(A)にこれらの熱可塑性樹脂を配合することは目的に応じその特性を大幅に損なわない範囲で適量を配合することは差し支えない。

【0008】又、本発明の成形品を構成する樹脂材料(A)、(B)には無機充填剤を配合することが出来る。かかる充填剤は、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電氣的性質等の性能に優れた性質を得るためには配合することが好ましく、特に剛性を高める目的で有効である。これは目的に応じて繊維状、粉粒状又は板状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物など

の無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することができる。一方、粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、硅酸土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。又、板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられる。これらの無機充填剤は1種又は2種以上併用することができる。繊維状充填剤、特にガラス繊維又はカーボン繊維と、粒状又は板状充填剤の併用は特に機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。無機充填剤の添加量は樹脂材料(A)、(B) 全量に対し夫々40重量%以下である。これより多いと成形加工性や靱性を害し好ましくない。特に好ましくは30重量%以下である。

【0009】尚、本発明において使用する樹脂材料(A)及び(B)は何れか一方又は両方にその目的に応じ所望の特性を付与するため、両者の融着性に影響を与えない範囲で、一般に熱可塑性樹脂に添加される上記以外の公知の物質、すなわち、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤、離型剤、界面活性剤、帯電防止剤等を任意の組み合わせで配合することも勿論可能である。

【0010】本発明の複合成品は、上記(A)、(B) 2種の樹脂材料を使用して、いわゆる多重成形法により成形される。成形方法としては射出成形、圧縮成形その他の成形法が適用されるが一般には射出成形が好ましい。本発明においては、樹脂材料(A)を予め成形して一次成形品とし、次いでこれに樹脂材料(B)を二次的に射出成形して融着一体化するものであり、かかる一次側樹脂材料及び二次側樹脂材料の組み合わせと成形条件により融着強度の高い複合成品を得ることができる。十分な融着強度を得るためには、かかる二次側樹脂材料の成形の際に、その成形温度を、樹脂材料(A)の融点より100℃以上高い温度とすることが望ましく、なおかつ射出開始から充填完了までの時間を1.0秒以内にすること、望ましくは0.8秒以内にすることが望ましい。

【0011】また、本発明の複合成品の一次成形品と二次成形材料との接合面は、二次成形材料の流動末端とすることで極めて融着強度の高い複合成品を得ることができる。一次成形品にシボ等の凹凸を設けることによって、更に融着強度の高い複合成品を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～3、比較例1

下記する樹脂材料(A)及び(B)を用い、表3に示す組み合わせで複合成品を作成し、その密着強度の評価を行った。結果は表3に示す。

【成形条件】

成形機：FUNAC50B

金型：1/8、1/4インチ燃焼試験片型(1/8インチ燃焼試験片型)

なお、成形温度とは成形機の可塑化シリンダーのところの温度を指す。また、充填時間は、射出開始から保圧切替えまでの時間とした。

樹脂材料(A)の一次成形条件

【0013】

【表1】

項目	単位	設定値
成形温度	℃	190
金型温度	℃	30
射出速度	mm/sec	5
保圧力	Mpa	49.0
保圧時間	sec	20
冷却時間	sec	15
スクリュー回転数	rpm	100
背圧	Mpa	4.9

【0014】樹脂材料(B)の二次成形条件

【0015】

【表2】

項目	単位	270℃設定	240℃設定
成形温度	℃	270	240
金型温度	℃	60	60
射出速度	mm/sec	16.7	16.7
保圧力	Mpa	49.0	49.0
保圧時間	sec	15	15
冷却時間	sec	15	15
スクリュー回転数	rpm	100	100
背圧	Mpa	4.9	4.9
充填時間	sec	1	1

【0016】樹脂材料(A)

POM：ポリアセタール樹脂(融点165℃)

樹脂材料(B)

PBT：ポリブチレンテレフタレート(融点223℃)

PBT共重合体：イソフタル酸ジメチル12.5モル%を共重合したPBT共重合体(融点205℃)

PAE：ポリアミド系熱可塑性エラストマー

密着強度は以下の如く評価した。

【密着強度評価法】先ず、表1において一次側樹脂材料として示した樹脂を用い、一次成形品として厚さ1/8インチの燃焼試験片を成形した。次にこの成形片を中央部

から半分に切断し、流動末端面を接合面とするように再度厚さ 1/8インチの燃焼試験片の金型に装着した後、二次成形を行い、図 1 に示す中央部に接合部を持つ厚さ 1/8インチの燃焼試験片の形状をした複合成品を得た。尚、複合成品の密着強度（引張強さ、引張伸び）は、引張試験機を用いて測定した。また、実施例 3 において

引張強度測定後の一次成形品側の破断面を観察したところ、樹脂材料の一部が引きちぎれた状態が観察でき、明らかに融着していることが確かめられた。

【0017】

【表 3】

	一次材料	二次材料	二次成形温度 (°C)	引張強度 (MPa)
実施例 1	POM	PBT	240	4.3
実施例 2	POM	PBT共重合体	270	11.3
実施例 3	POM	PBT	270	12.4
比較例 1	POM	PAE	270	接着せず

【0018】実施例 4～7

また、実施例 3 において、充填時間を変更して成形した結果について表 4 に示す。

【0019】

【表 4】

	充填時間(sec)	引張強度(MPa)
実施例 4	0.5	13.7
実施例 5	0.8	13.5
実施例 3	1	12.4
実施例 6	1.5	4.1
実施例 7	2	3.4

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、前記の如き特定の樹脂材料(A)、(B)を使用することによって、特定の成形条件下でアンカー形状を設けたり、接着剤を使用することなく、従来の二重成形方法では得られない強固な界面密着強度を有する複合成品を簡単に経済的に効率よく生

産することができる。しかも、本発明の複合成品は、ポリアセタール樹脂の持つ良摺動性、耐薬品性、耐疲労性、ローコスト性と、ポリエステル系エンジニアリングプラスチックの持つ良外観性、二次加工性、難燃性、耐熱性を合わせ持ち、成形品としてかかる特性の要求される自動車分野や電気・電子分野の多くの用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は実施例で用いた密着強度測定用の成形品を示す図で、一次成形品と二次成形品を接合した中央に接合部を持つ厚さ 1/8インチの燃焼試験片型の複合成品である。

【符号の説明】

- 1 一次成形品
- 2 二次成形品
- 3 接合部
- 4 ゲート

【図 1】

・二重成形試験

